

58

46

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-265642

(43)Date of publication of application : 30.10.1990

(51)Int.Cl.

B01J 13/12  
A23L 3/365  
E04B 1/94  
// A23P 1/04  
A61K 7/00  
A62C 2/00  
G01N 25/00  
G01N 33/02

(21)Application number : 01-084642

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1989

(72)Inventor : ISOBE YASUSHI

## (54) MANUFACTURE OF CAPSULE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture capsules of uniform grain diameter with high yield by suspending a core substance in liquid composed of a film forming polymer and a hydrophobic solvent, dispersing said liquid in a water medium, heating or blowing gas thereon, removing the hydrophobic solvent and simultaneously spraying water onto the liquid surface.

CONSTITUTION: A core material such as water is suspended into hydrophobic solution composed of a film forming polymer such as polyethylene dissolved in a hydrophobic solvent such as methylene chloride. Suspension thus prepared is dispersed in the form of very fine drops into water or a medium mainly composed of water to form hydrophobic solution micro-particles containing the core material. Then, heating and/or blowing gas is carried out under normal pressure or reduced pressure and water is sprayed onto the liquid surface simultaneously. The hydrophobic solvent is removed from the fine particle hydrophobic solvent layer in the dispersing liquid by said process to form a film forming polymer wall film around the core material, and a capsule containing the core material can be manufactured with high yield and narrow grain distribution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-265642

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月30日

B 01 J 13/12  
 A 23 L 3/365  
 E 04 B 1/94  
 // A 23 P 1/04  
 A 61 K 7/00  
 A 62 C 2/00  
 G 01 N 25/00  
 33/02

Z 6926-4B  
 T 7904-2E  
 6926-4B  
 T 7306-4C  
 X 6730-2E  
 Z 8204-2C  
 8506-2C  
 8317-4C

B 01 J 13/02

J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 カプセル体の製造方法

⑯ 特 願 平1-84642

⑰ 出 願 平1(1989)4月5日

⑱ 発 明 者 磯 部 安 司 愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業  
 株式会社研究所内

⑲ 出 願 人 東亜合成化学工業株式 東京都港区西新橋1丁目14番1号  
 会社

## 明 細 書

## 〔産業上の利用分野〕

## 1. 発明の名称

カプセル体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. フィルム形成性重合体を疎水性溶剤に溶解してなる疎水性溶液中に、芯物質となる物質を懸濁させ、得られた懸濁液を水又は水を主体とする媒体中に微小滴状に分散させることにより前記芯物質を内包する疎水性溶液微小粒子を形成させ、次いで常圧又は減圧下で加熱操作及び／又は気体の吹き込み操作を行うことにより、前記分散液中において、前記微小粒子の疎水性溶液層から前記疎水性溶剤を除去することによって、前記フィルム形成性重合体壁膜を前記芯物質の周囲に形成させることにより、前記芯物質を内包するカプセル体を製造する方法において、前記疎水性溶剤を除去する際に、液面に散水することを特徴とするカプセル体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 発明の目的

本発明はフィルム形成性重合体を壁膜とするカプセル体の製造方法に関するものであり、特に内包物の含有率の高いカプセルを工業的に極めて有利に製造する方法を提供するものである。本発明により得られたカプセル体は次のような用途に利用可能である。

例えば本発明で得られる水を芯物質とするカプセル体は、繊維の内面の風合いを高める調湿剤として、又水を含む不燃化剤を芯物質とするカプセル体は、建材ボード中に含ませて火災等の際に、カプセル体が破壊して内包物が蒸発することにより熱を奪う、所謂耐熱性建材ボードとして利用できる。

更に本発明で得られる水性インキを芯物質とするカプセル体は、凍結によりカプセルが破壊されるため、冷凍後の冷凍食品が一度でも解凍された場合に該インキのしみ出しによる色彩表示により解凍履歴を示す、所謂冷凍食品向けの解凍履歴表示インジケータとして、又水性イ

ンキの代わりに芳香剤水溶液を内包して冷凍中は芳香を發せず、解凍後に周囲に芳香を放す芳香付与剤として利用できる。

更に又本発明で得られるグリセリンや微粉末炭水化物或いはこの誘導体を芯物質としたカプセル体は、湿潤保持性化粧品や酸素除去剤として利用できる。

#### 〔従来の技術〕

従来、水系液体の微小滴をカプセル化する技術としては、疎水性溶剤とフィルム形成性重合体からなる溶液中に、芯物質とする水系液体を直接懸濁させ、得られた懸濁液を水媒体中に微小滴状に分散させ、次にこの分散液を必要に応じて減圧下で、当該疎水性溶剤の沸点以上に加熱したり或いは該分散液に溶解しない気体を吹き込む方法により、当該疎水性溶剤を除去する、所謂水中乾燥法が知られている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかし高い含有率で芯物質を内包するカプセル体を製造するには、疎水性溶剤の初期の蒸発

速度を大きくとらねばならないが、この方法では液面にフィルム形成性重合体の皮膜が絶えず形成し、溶剤の蒸発が困難になると共に、溶剤の蒸発により、仕込んだ分散液全体の体積が減少して攪拌状態が一定に保持できなくなり、均一な粒径を有するカプセル体の生成が困難になるという欠点を有していた。

更に、この方法では疎水性溶剤の蒸発時に発泡が起き、蒸発槽上部での均一な攪拌が困難となり、凝集したカプセル体が生成したり、カプセル体の収率が低下するという欠点も有していた。

これらの現象は特に蒸発槽をスケールアップした場合に著しく、該方法が未だ工業的に利用されていない原因となっている。

#### 〔P〕発明の構成

##### 〔課題を解決するための手段〕

前記課題を解決するために、本発明者は鋭意検討した結果、疎水性溶剤の蒸発面に水を散布することにより、上記問題点がことごとく解決

されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、フィルム形成性重合体を疎水性溶剤に溶解してなる疎水性溶液中に、芯物質となる物質を懸濁させ、得られた懸濁液を水又は水を主体とする媒体中に微小滴状に分散させることにより前記芯物質を内包する疎水性溶液微小粒子を形成させ、次いで常圧又は減圧下で加熱操作及び／又は気体の吹き込み操作を行うことにより、前記分散液中において、前記微小粒子の疎水性溶液層から前記疎水性溶剤を除去することによって、前記フィルム形成性重合体壁膜を前記芯物質の周囲に形成させることにより、前記芯物質を内包するカプセル体を製造する方法において、前記疎水性溶剤を除去する際に、液面に散水することの特徴とするカプセル体の製造方法に関するものである。

以下、工程の順序に従って本発明を詳細に説明する。

#### (I) フィルム形成性重合体を疎水性溶剤に溶解

してなる疎水性溶剤：

混合槽にフィルム形成性重合体と疎水性溶剤を仕込み、常温又は加温下において、攪拌を行って溶液とする。

フィルム形成性重合体は、疎水性溶剤に溶け均一な溶液状の組成物とさせる必要があるため、両者は相互に一對となって選択される。

例えば、塩化メチレン、塩化ビニリデン、メチルクロロホルム或いは塩化ビニル等の塩素系溶剤に対しては、ポリスチレン；スチレン並びにアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、ブタジエン又はアクレロニトリルとの共重合体；低分子量のポリエチレン；塩化ゴム；低分子量の塩化ビニリデン及び塩化ビニルの共重合体；メチルメタクリレート樹脂；結晶度の低いポリエステル又はナイロン共重合体が挙げられる。

ベンゼン、トルエン或いはキシレン等の芳香族炭化水素に対しては、上述の重合体のうち、結晶度の低いポリエステル及びナイロン共重合

体を除いたものが用いられる。

酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル又は酪酸メチル等の脂肪酸エステル類に対しては、ニトロセルロース、エチルセルロースエステルガム、クマロン樹脂又はロジン等が好ましく用いられる。

これらの内、塩化メチレン又は塩化ビニリデンと、ポリスチレン樹脂又はメチルメタクリレート樹脂の組み合わせ；ベンゼンとエチルセルロースの組み合わせが相溶性がよく好ましい。

疎水性溶剤とフィルム形成性重合体との配合割合は、疎水性溶剤100重量部当り、フィルム形成性重合体1～10重量部が好ましい。

1重量部未満では生成したカプセル体の皮膜が薄すぎて破壊し易く、又10重量部を超えると皮膜が厚すぎるため次の工程で得られる懸濁液の粘度が高すぎて好ましくない。

疎水性溶剤は、好ましくは内包物とする物質100重量部に対して、70～300重量使用

されるが、この混合割合において、内包物となる物質と実質的に相溶しない状態、即ち均一な単一相を形成とないことが必要である。

又、疎水性溶剤の沸点は、水との共沸が期待されるので特に定められないが、30～100℃の範囲にあると溶剤の除去がし易く好ましい。  
(2) 芯物質となる物質を(1)の疎水性溶液中に懸濁させる工程：

(1)の疎水性溶液に芯物質とする物質を加え、攪拌下で十分に混合すれば、懸濁液を得ることができる。

この場合予め、当該溶液中に油溶性界面活性剤又は親水性懸濁剤の水溶液を少量存在させれば、更に容易に安定な懸濁液を得ることができるが、多量に使用すると疎水性溶剤を蒸発させる工程で発泡が著しくなり好ましくない。

芯物質とする物質は、用途に応じて選択される水、水溶液、水分散液、ゲル状物又は微粉末状物質で、例えば、純水、水を含む不燃化剤、インキ水溶液、芳香剤水溶液、グリセリンと水

との混合液、酵素水溶液、化粧品、微粉末状炭水化合物或いはL-アスコルビン酸等が挙げられる。

(3) (2)で得た懸濁液を水又は水を主体とする媒体中に微小滴状に分散させる工程：

(2)で得た懸濁液を疎水性溶剤の蒸気圧を超える圧力下で、微小滴発生装置、例えば遠心散布型のアドマイザーを使用して、直接微小滴化することができるが、より均一な粒径を得るには、該懸濁液を、水又は水を主体とする媒体中に、比較的強い攪拌下で分散させる方法が好ましい。

この際、該媒体中にゼラチン、部分ケン化ポリビニルアルコール又はスチレン-無水マレイン酸共重合体等の分散剤を予め溶解しておく、当該懸濁液を容易に微小滴状に分散させることができる。

この工程によって、芯物質を内包し疎水性溶液を壁層とする微小粒子が形成される。

(4) 疎水性溶剤の除去：

上記で得た分散液を常圧又は減圧下で、加熱

及び／又は該媒体に不溶性の気体を吹き込むことにより、該分散液中の微小粒子の疎水性溶液からなる壁層より、疎水性溶剤を除去する。

本発明はこの際に、蒸発面に散水することを特徴とするものである。

この操作に好適な装置について添付の図面に基づいて詳細に説明する。

図1における1は、上部が開放され、攪拌機2を付帯している蒸発槽であり、必要に応じて加熱するためのジャケット5が付帯される。

この槽の内部には(1)～(3)の工程を経て得られた分散液が仕込まれている。。

3は、微細なノズルを多数有するリング状の散水器で、加圧型貯水槽4を付帯している。

このノズルより水を前記分散液の液面に微小滴状に散水することができる。

散水速度は、該分散液から蒸発する疎水性溶剤の蒸発速度と同程度とし、又散水量は、最終的に蒸発する疎水性溶剤の量と同程度にすると、該分散液の量が常に概ね一定となり、攪拌状態

が常に一定に保たれるので好ましい。

なお、分散液量を一定に保つ方法としては、散水量の調整以外に、別の方法で蒸発槽に水を補給してもよい。

散水は、特に疎水性溶剤の蒸発が著しい初期の間に行うとカプセル体の収率が良く好ましい。

この工程により、溶剤を含まない重合体壁膜で被覆されたカプセル体をスラリー状で得ることができ、更に真空濾過機又は遠心分離機により脱水することによりケーキ状のものとして回収される。

得られたカプセル体はこのまま他の物質と混合して使用も可能であるが、必要に応じて気流乾燥機又は流動乾燥機を通してカプセル体の表面を乾燥してから使用することもできる。

得られるカプセル体中の内包物の量は、カプセル体全体の重量を100とした場合に20～90であることが好ましい。

90を超える場合は膜厚が薄過ぎてカプセルが破壊し易く、又20未満では皮膜が厚過ぎて

カプセル体としての性能が十分に発揮されなく各々好ましくない。

#### (作用)

本発明において疎水性溶剤を蒸発除去する際に、蒸発面に散水することにより、カプセル体を高い収率で製造することができる。

この理由は散水により液面にフィルム形成性重合体の皮膜が形成することが防止されるため、疎水性溶剤の除去速度が増大し、カプセル体周囲の皮膜の形成速度が上昇し、結果として内包物が内部からカプセル体外へ流出することを防ぐことができるためと考えられる。

又本発明で得られるカプセル体の粒度分布幅が狭いが、これは発泡が少なくかつ液量が一定であるため攪拌コントロールが十分行われるためと考えられる。

#### (実施例及び比較例)

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

なお、粒度分布は、湿式の篩分法を用いて測

定し、20メッシュ不通過物(表1において「非粒子状物」と略記する。)の重量を測定し、ついで通過物の内、100メッシュ篩を通過しないものの重量%(表1において「100Me上」と略記する。)及び280メッシュ篩を通過するものの重量%(表1において「280Me下」と略記する。)を測定した。

#### 実施例1

内容積100ℓ、内径50cmの上面が開放した混合槽の上部に、内径10cm、外径4.5cmで1cm当り平均20個の直径0.5mmのノズル穴を有するリング状の散水器を有し、かつ攪型攪拌機及び空素吹き込み用ノズルを付帯した図1に示す態様の装置を使用した。

ここにスタイロン679(数平均分子量10万のポリスチレン重合体;旭化成工業特製)550gと塩化メチレン15.8kgからなる溶液を仕込み、250rpmの攪拌下で純水11.3kgを仕込み2分間攪拌した。

次いで攪拌を200rpmにして、ゼラチン450gを溶解した水溶液45kgを投入し、液温を18℃から45℃に加温すると同時に、1.0kg/分の流量で液面に散水しながら20分間攪拌を行い、更に散水を止めて、45℃で1時間攪拌を続け、スラリー状物を得た。

これを真空濾過機で濾過した後、2時間通風乾燥機に通し、水を内包したカプセル体を得、粒度分布を、前述の方法に従い測定した。この結果を表1に記す。

#### 実施例2～8、比較例1

実施例1における疎水性溶剤、フィルム形成性重合体及び内包物の種類と量、散水の量と期間及び溶剤除去工程における温度を表1のように変更した以外は実施例1と同じ条件で、カプセル体を得た。

得られたカプセル体の評価結果を表1に記す。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	
疎水性溶剤	塩化メチレン	同左	同左	同左	ベンゼン	トルエン	酢酸イソプロピル	塩化メチレン／トルエン **	塩化メチレン	
同使用量 (kg)	15.8	同左	同左	同左	18.8	15.8	21.8	同左	15.8	
フィルム形成性重合体	スタイロン G79 **	同左	同左	同左	ダイナール BR-60 **	アロンメルト UL-321**	エチルセルロー SN-200**	アロンメルトPE S-110H **	スタイロン G79	
同使用量 (kg)	0.55	同左	同左	同左	同左	1.1	0.55	同左	同左	
芯物質	純水	同左	同左	グリセリン	35%塩酸化水 素水溶液	L-アスコルビン 酸粉末 **	果糖粉末 **	ヒドラジーン-水和 物	純水	
同使用量 (kg)	11.3	同左	同左	14.2	11.3	同左	同左	同左	同左	
排水流量 (kg／分)	1.0	0.5	同左	1.0	同左	2.0	1.0	同左	排水せず	
排水時間 (蒸気発生後)	20分間	同左	40分間	20分間	同左	同左	同左	40分間		
溶剤除去温度 (℃)	45	同左	同左	同左	83	95	同左	60	45	
試験結果	収量 (kg)	7.0	6.5	6.5	12.1	7.8	10.5	10.8	8.2	0.3
	非粒子状物 (kg)	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.3
	100%以上 (重量%)	3.5	7.0	5.6	8.6	2.8	10.5	9.7	4.3	10.5
	280%以上 (重量%)	2.5	4.8	5.1	2.0	3.1	1.8	4.3	7.5	29.8

\*\* 平均重合度10万のポリスチレン (旭化成工業株式会社)    \*\* 融点120°Cのポリメタクリレート (三菱レイヨン株式会社)

\*\* 融点90°Cの塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体 (東亜合成化学工業株式会社)    \*\* グルコース一単位当りのエトキシ基含有量が2.5であるセルロース誘導体 (ハーケレス社製)

\*\* 粒径20~50 $\mu$ m    \*\* 重量比70/30    \*\* 融点110°Cのポリエステル (東亜合成化学工業株式会社)

## (ハ) 発明の効果

本発明の方法により、水中乾燥法によるカプセル体を高い収率で、かつ狭い粒度分布で得ることが可能となった。

## 4. 図面の簡単な説明

図1は、本発明に好適な装置に関する概略図である。

- 1…蒸発槽                      2…攪拌機  
3…リング状の散水器  
4…加圧型貯水槽              5…ジャケット

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社

